

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE FILM USING IT**Publication number:** JP11160880**Publication date:** 1999-06-18**Inventor:** KUSHIDA MASATAKA; ICHIKAWA TATSUYA; MINAMI YOSHITAKA; TANAKA YOJI**Applicant:** HITACHI CHEMICAL CO LTD**Classification:****- International:** G03F7/027; C08F2/50; G03F7/028; G03F7/032; G03F7/085; H05K3/06; H05K3/06; G03F7/027; C08F2/46; G03F7/028; G03F7/032; G03F7/085; H05K3/06; H05K3/06; (IPC1-7): H05K3/06; G03F7/085; C08F2/50; G03F7/027; G03F7/028; G03F7/032**- European:****Application number:** JP19970329293 19971128**Priority number(s):** JP19970329293 19971128[Report a data error here](#)**Abstract of JP11160880**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the photosensitive resin composition superior in plating resistance and high in sensitivity and having physical property superior in storage stability by using a combination of a specified N-containing heterocyclic compound and a specified heterocyclic mercaptan compound. **SOLUTION:** The photosensitive resin composition contains the N-containing heterocyclic compound represented by formula I, a thermoplastic polymer, a photopolymerizable compound having ethylenically unsaturated groups, a photopolymerization initiator to be allowed to generate free radicals by activated light, and the heterocyclic mercaptan compound represented by formula II. In formulae I and II, R<1> is a halogen atom or a 1-3 C alkyl group or the like; R<2> is an optionally substituted 1-12 C alkyl or the like; (m) is 0, 1, 2, 3, or 4; (n) is 1, 2, or 3; X is a divalent group necessary to form a hetero ring having 5 or 6 atoms; and Y is an O or S or C atom or a -NR- or -N= group.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-160880

(43)公開日 平成11年(1999) 6月18日

(51)Int.Cl.*	識別記号	F I
G 0 3 F	7/085	G 0 3 F 7/085
C 0 8 F	2/50	C 0 8 F 2/50
G 0 3 F	7/027	G 0 3 F 7/027
	7/028	7/028
	7/032	7/032

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-329293	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成9年(1997)11月28日	(72)発明者	柳田 昌孝 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72)発明者	市川 立也 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72)発明者	南 好隆 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(74)代理人	弁理士 穂高 哲夫 最終頁に続く

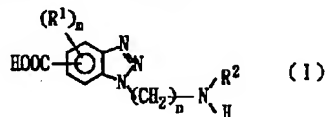
(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルム

(57)【要約】 (修正有)

る感光性樹脂組成物及び感光性フィルム。

【課題】 耐めつき性に優れ、高感度でかつ、保存時の安定性に優れた物性を有する感光性樹脂組成物及び感光性フィルムを提供する。

【解決手段】 (a)一般式 (I)



(式中、R¹はハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、シアノ基又はニトロ基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基又は置換基を有する炭素数1～12のアルキル基を示し、mは0～4の整数であり、nは1～3の整数である)で表される含窒素複素環式化合物、

(b)熱可塑性重合体、(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(d)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤及び(e)一般式 (II)

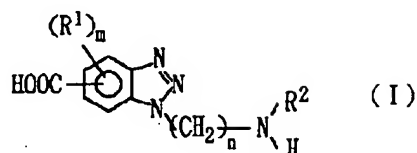


で示されるヘテロ環状メルカプタン化合物を含有してな

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)一般式(I)

【化1】



(式中、R¹はハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、シアノ基又はニトロ基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基又は置換基を有する炭素数1～12のアルキル基を示し、mは0～4の整数であり、nは1～3の整数である)で表される含窒素複素環式化合物、

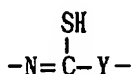
(b)熱可塑性重合体、(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(d)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤及び(e)一般式(II)

【化2】



【式中、Xは

【化3】



部分と共に5又は6原子を持つヘテロ環を形成する2個の基であって、単結合若しくは二重結合によって結合されているか1個の芳香環の一部を形成している2個又は3個の炭素原子、あるいは単結合若しくは二重結合によって結合されている2個の窒素原子、あるいは単結合若しくは二重結合によって結合されている1個の炭素原子と1個の窒素原子からなる主鎖を有し、Yは酸素原子、硫黄原子、炭素原子又は-NR-若しくは-N= (但し、Rは水素又は炭素数1～4のアルキル基である)で表される基を表し、X及びYは、それぞれ独立して炭素数1～10のアルキル若しくはアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、カルボキシ基、フェニル基、メルカプト基、水酸基、ニトロ基、ニトロソ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい]で示されるヘテロ環状メルカプタン化合物を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項2】 一般式(I)で表される含窒素複素環式化合物が、一般式(III)

【化4】



(式中、kは1～12の整数であり、Zは-O-又は-S-を示し、R³は炭素数1～12のアルキル基又は炭素数6～14のアリール基を示す)で表されるR²を有

する化合物である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 一般式(II)で表される含窒素複素環式化合物が、トリアゾール環又はチアジアゾール環を有する化合物である請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物の層及びフィルム状支持体を有してなる感光性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、印刷配線板の製造、金属の精密加工等の分野において、エッチング、めっきなどに用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及び感光性フィルムが広く用いられている。また、印刷配線板の製造法としては、近年印刷配線板が高密度化し、パターンが細線化しているため、めっき法が主流になりつつある。

【0003】このめっき法は、チップ搭載のためのスルーホール及び電気回路を除いてレジストを被覆し、電気めっきによりスルーホール及び電気回路を作成し、その後、レジスト剥離、エッチングによって電気回路の作製を行う方法である。めっき法におけるめっき液としては、ピロリン酸銅、硫酸銅、はんだ、ニッケル、パラジウム、金などが用いられるが、電気回路の作製に硫酸銅を用い、その保護のためはんだを用いることが一般的である。

【0004】金属との接着性を改善する添加剤を含有する感光性樹脂組成物は、特開昭55-65203号公報にインダゾール又はその誘導体、特開昭55-65202号公報にフタラゾン又はその誘導体がそれぞれ開示されている。

【0005】しかし、従来用いられている密着促進剤では、添加量の増加に伴い、フォトレジストの感度低下、現像、剥離後の銅面の色やけ、剥離後のエッチング速度の遅延化、メッキ不良等の新たな問題が発生するため、実際には添加量に制限があり、従来の添加量では、線幅の狭い配線パターンの部分での密着性は十分とはいえない。また、米国特許第4,680,249号明細書では、カルボキシベンゾトリアゾールが用いられているが、このものの自身の溶解性の問題から分散が悪く、十分な効果が得られない。また、この問題の解決のために特開平2-33148号公報ではカルボキシベンゾトリアゾールと2級アルキルアミンとアルデヒド類から合成される化合物の使用が開示されているが、金属への密着性が弱く、金めっき、ピロリン酸銅めっき等のめっきとして非常に強い処理を行うとレジスト膜のはがれ、持ち上がり、めっきのもぐり(レジストの下にめっきが析出す

る現象)等が発生する。

【0006】また、活性光の露光時間を短縮できるといふ点から、感光層の高感度化も行われているが、多核キノン類(2-エチルアントラキノン等)、芳香族ケトン(ベンゾフェノン等)、ベンゾイン誘導体(ベンゾインメチルエーテル等)などの光重合開始剤及び増感剤を使用して得られる従来の感光性樹脂組成物の感度は、必ずしも十分なものではなかった。

【0007】更に、アクリジン系化合物を用いた感光性樹脂組成物は、高感度であるものの、めっき浴を汚染するため使用は困難であった。

【0008】これらの感光性樹脂組成物は、高温、高湿条件(30℃、90%RH)下で基板にラミネートし、数日間放置すると、現像後の銅表面が変色してしまい、めっき付着不良の原因となることがある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐めっき性に優れ、高感度でかつ、保存時の安定性に優れた物性を有する感光性樹脂組成物及び感光性フィルムを提供するものである。

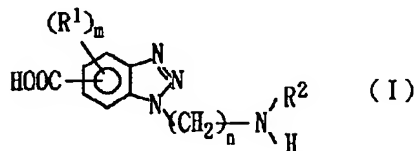
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の含窒素複素環式化合物と特定のヘテロ環状メルカプタン化合物を組み合わせて使用することにより、耐めっき性に優れ、高感度でかつ、保存時の安定性に優れた感光性樹脂組成物が得られ、ヘテロ環状メルカプタン化合物を単独で用いた場合には高感度化の効果は大きい、現像後の銅表面が変色してしまうことを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0011】すなわち、本発明は(a)一般式(I)

【0012】

【化5】



(式中、R¹はハロゲン原子、炭素数1～3のアルキル基、シアノ基又はニトロ基を示し、R²は炭素数1～12のアルキル基又は置換基を有する炭素数1～12のアルキル基を示し、mは0～4の整数であり、nは1～3の整数である)で表される含窒素複素環式化合物、

(b)熱可塑性重合体、(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(d)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤及び(e)一般式(II)

【0013】

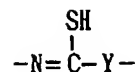
【化6】



【式中、Xは

【0014】

【化7】



部分と共に5又は6原子を持つヘテロ環を形成する2個の基であって、単結合若しくは二重結合によって結合されているか1個の芳香環の一部を形成している2個又は3個の炭素原子、あるいは単結合若しくは二重結合によって結合されている2個の窒素原子、あるいは単結合若しくは二重結合によって結合されている1個の炭素原子と1個の窒素原子からなる主鎖を有し、Yは酸素原子、硫黄原子、炭素原子又は-NR-若しくは-N=(但し、Rは水素又は炭素数1～4のアルキル基である)で表される基を表し、X及びYは、それぞれ独立して炭素数1～10のアルキル若しくはアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、カルボキシ基、フェニル基、メルカプト基、水酸基、ニトロ基、ニトロソ基又はハロゲン原子で置換されていてもよい]で示されるヘテロ環状メルカプタン化合物を含有してなる感光性樹脂組成物に関する。

【0015】また、本発明は上記の感光性樹脂組成物の層及びフィルム状支持体を有してなる感光性フィルムに関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物には、上記の一般式(I)で表される含窒素複素環式化合物が含有される。

【0017】一般式(I)においてR¹で示される炭素数1～3のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。また、一般式(I)においてR²で示される置換基を有する炭素数1～12のアルキル基における置換基としては、例えば、炭素数1～12のアルコキシ基、アリール基(フェニル基、ナフチル基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基、ナフトキシ基等)、フェノキシアルコキシ基、ポリアルキレンオキシ基、ポリアルキレングリコール基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、ビニル基、ヒドロキシ基等が挙げられる。R²で示される置換基を有する炭素数1～12のアルキル基の好ましい例としては、一般式(III)

【0018】

【化8】



(式中、kは1～12の整数であり、Zは-O-又は-

S-を示し、R³は炭素数1~12のアルキル基又は炭素数6~14のアリール基を示す)で示されるアルキル基が挙げられ、光感度に優れた感光性樹脂組成物が得られる。

【0019】本発明における(a)一般式(I)で表さ

No.	COOH の位置	R ¹	R ¹ の 位置	m	n	R ²
1	5	-	-	0	1	プロピル基
2	5	-	-	0	1	2-エチルヘキシル基
3	5	-	-	0	1	2-ヒドロキシエチル基
4	4	-	-	0	1	プロピル基
5	5	-	-	0	1	4-フェニルブチル基
6	4	-	-	0	1	3-クロロプロピル基
7	5	-	-	0	1	3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル基
8	4	-	-	0	1	3-(2-(プロポキシ)エトキシ)プロピル基
9	4	-	-	0	1	3-(2-フェノキシエトキシ)プロピル基

れる含窒素複素環式化合物として、具体的には、表1及び表2に示すもの等が挙げられる。

【0020】

【表1】

【0021】

【表2】

No.	COOH の位置	R ¹	R ¹ の 位置	m	n	R ²
10	5	-	-	0	1	2-(2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル基
11	5	-	-	0	1	ビニルメチル基
12	5	メチル基	4	1	1	プロピル基
13	5	シアノ基	4	1	1	ヘキシル基
14	5	ニトロ基	4	1	1	ドデシル基
15	5	-	-	0	3	プロピル基
16	5	窒素原子	4	1	1	プロピル基
17	5	-	-	0	1	-CH ₂ CH ₂ -S-CH ₂ CH ₂ -

本発明における(b)熱可塑性重合体は、特に制限はないが、感光性フィルムとして、それぞれの現像液に可溶なフィルム付与性の高分子量が好ましい。例えば、溶剤現像型としてはメタクリル酸とビニル重合性単量体との共重合体で重量平均分子量が2~40万のビニル共重合体が好ましい熱可塑性重合体として挙げられる。アルカリ現像型としては、カルボキシ基含有ビニル単量体の共重合割合が17~50モル%、重量平均分子量が3~40万のカルボキシル基を有する単量体とビニル重合性単量体との線状共重合体等が好ましい熱可塑性重合体として挙げられる。ビニル重合性単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、スチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン、 α -メチルスチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレートが挙げられる。カルボキシル基を有するビニル単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、けい皮酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0022】本発明における(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多価アルコールのポリアクリレート又はポリメタクリレート、トリメチルプロパントリグリシジルエーテルのアクリル酸又はメタクリル酸との付加物、ビスフェノールAエポキシロヒドリン系のエポキシ樹脂のアクリル酸又はメタクリル酸付加物等のエポキシアクリレート、無水フタル酸-ネオペンチルグリコール-アクリル酸の1:1:2(モル比)の縮合物等の低分子不飽和ポリエステル、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、2価アルコール、2価アルコールのアクリル酸又はメタクリル酸のモノエステル等を反応させて得られるウレタンジアクリレート化合物、2,2,2',2'-テトラキス(ヒドロキシルメチル)-3,3'-オキシジプロパノールと6-ヘキサノリド付加物との縮合物とアクリル酸とのエステル化物等が用いられる。

【0023】本発明における(d)光重合開始剤としては、例えば、キノン系化合物(2-エチルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,2-ベンズアントラキノ、2,3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ、1,4-ナフトキノ、9,10-フェナントラキノ、1,4-ジメチルアントラキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノ等)、芳香族ケトン系化合物(ベンゾフェノン、ミヒラーケトン[4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等)、ベンゾイン化合物(ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン)、ベンゾインエーテル(ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等)などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体と2-メルカプトベンゾキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット又はトリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン等との組み合わせ系も使用できる。

【0024】本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分として(e)一般式(II)で示されるヘテロ環状メルカプタン化合物を含有する。使用しうるヘテロ環状メルカプタン化合物としては、例えば、2-メルカプトニコチン酸、2-メルカプトピリジン、2-メルカプト-3-ピリジノール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリジン、4-アミノ-2-メルカプトピリジン、4,5-ジアミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリジン、2,4-ジアミノ-6-メルカプトピリジン、4,6-ジヒドロキシ-2-メルカプトピリジン、4,6-ジメチル-2-メルカプトピリジン、4-ヒドロキシ-2-メルカプト-6-メチルピリジン、4-ヒドロキシ-2-メルカプト-6-プロピルピリジン、2-メルカプト-4-メチルピリジン、2-メルカプトピリジン、3,4,5,6-テトラヒドロ-2-ピリジンチオール、トリチオシアヌル酸、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、2-メルカプト-1-メチルイミダゾール、4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、1H-1,2,4-トリアゾール-3-チオール(3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール)、2-

アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-アミノ-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-5-チアゾリドン、2-メルカプトチアゾリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、1-フェニル-1H-テトラゾール-5-チオール、2-キノリンチオール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、2-メルカプト-5-ニトロベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、6-アミノ-2-メルカプトベンゾチアゾール、5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、6-ニトロ-2-メルカプトベンゾチアゾール、4-アミノ-6-メルカプトピラゾロ[3,4-d]ピリミジン、2-アミノ-6-プリンチオール、6-メルカプトプリン、4-メルカプト-1H-ピラゾロ[3,4-d]ピリミジンが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0025】本発明における(a)一般式(I)で表される含窒素複素環式化合物の使用量は、(a)成分及び(b)成分の総量を100重量部として、0.001~2重量部の範囲とすることが好ましく、0.05~1.0重量部の範囲とすることがより好ましい。

【0026】(a)一般式(I)で表される含窒素複素環式化合物の使用量が0.001重量部未満であると、耐めつき性、接着力等の向上の効果が不十分となる傾向があり、2重量部を超えると、感光性フィルムとしての他特性、例えば、剥離性、感度等が低下する傾向がある。

【0027】本発明における(b)熱可塑性重合体の使用量は、(a)成分及び(b)成分の総量を100重量部として、30~90重量部の範囲とすることが好ましい。

【0028】(b)熱可塑性重合体の使用量が、30重量部未満であると、コールドフローを起こし、樹脂がフィルム端面からしみ出す等の傾向があり、90重量部を超えると、感度が不足する傾向がある。

【0029】本発明における(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物の使用量は、(a)成分及び(b)成分の総量を100重量部として、10~70重量部の範囲とすることが好ましい。

【0030】(c)エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物の使用量が、10重量部未満であると感度が不足する傾向があり、70重量部を超えるとコールドフローを起こし、樹脂がフィルム端面からしみ出す等の傾向がある。

【0031】本発明における(d)光重合開始剤の使用量は、(a)成分及び(b)成分の総量を100重量部として、0.5~10.0重量部の範囲とすることが好

ましく、1.0～5.0の重量部の範囲とすることがより好ましい。

【0032】(d) 光重合開始剤の使用量が、0.5重量部未満の場合は、感光層に活性光線を照射して硬化させる際、硬化が十分に進行しない傾向があり、10.0重量部を超える場合には、感光性樹脂層の活性光線に対する感度が高すぎるために、解像度が低下したり、安定性が低下したりする傾向がある。

【0033】(e) ヘテロ環状メルカプタン化合物の使用量は、(a)成分及び(b)成分の総量を100重量部として、0.001～2重量部の範囲とすることが好ましく、0.05～1.0重量部の範囲とすることがより好ましい。0.001重量部未満では十分な感度が得られず、2重量部を超えると現像残りを生じるおそれがある。

【0034】本発明の感光性樹脂組成物は、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、塩化メチレン等の有機溶剤を加えて溶液とできる。

【0035】本発明の感光性樹脂組成物は、溶液状態で被処理物上に塗布され、乾燥して用いられるかあるいは厚さが好ましくは10～50 μ mのフィルム状支持体上に塗布、乾燥して使用できる。

【0036】本発明の感光性フィルムは、例えば、感光性樹脂組成物の溶液をフィルム状支持体上に塗布し、乾燥して厚さが好ましくは5～70 μ mの感光性樹脂組成物の層及びフィルム状支持体からなる感光性フィルム（感光性樹脂組成物積層体）とすることができ、フィルム状支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィル

ム等が用いられる。必要に応じてフィルム状支持体の上に積層された感光性樹脂組成層の上に保護フィルムを積層してもよい。保護フィルムとしては、上記のフィルム状支持体として用いられる材料のほかにポリエチレンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が用いられる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0038】製造例

以下に記した手順で熱可塑性重合体（ポリマー（1）及びポリマー（2））を合成した。

【0039】表3の配合に従って二種類のモノマー混合溶液400gを調製した。次に冷却器、温度計、滴下装置を備えた1リットルの4ツ口反応フラスコにトルエン250g、表2に従って秤量したモノマー溶液各400gのうち150gを入れ、窒素気流を通じ93℃に昇温した。次いで残りのモノマー250g、トルエン150g、アゾビスイソブチロニトリル0.50gを混合し、溶解したものを3時間にわたって滴下した。滴下終了後更に7時間保温を続けた。この間フラスコの温度は93℃に保たれた。次にアゾビスイソブチロニトリル0.25gをトルエン75gに溶解したものを30分にわたり滴下した。滴下後4時間保温を続けたものをトルエン75g、メチルエチルケトン75gで希釈したものをそれぞれポリマー（1）、ポリマー（2）とした。得られたポリマーの特性を表4に示した。

【0040】

【表3】

	ポリマー (1)	ポリマー (2)
メタクリル酸メチル	96.5	75
アクリル酸エチル	2	2
メタクリル酸	—	23
ジメチルアミノエチルメタクリレート	0.5	—
アクリルアミド	1.0	—

（数字は重量％であり、総量は400gである）

【0042】

【0041】

【表5】

【表4】

	ポリマー (1)	ポリマー (2)
不揮発分 (重量%)	38.3	39.0
ガードナ粘度 (25℃)	Z ₁	Z ₂

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリマー (1)	60	60	60	—
ポリマー (2)	—	—	—	60
A-TMPT ^{*1}	20	20	20	—
DPCA-60 ^{*2}	20	20	20	—
BPE-500 ^{*3}	—	—	—	40
ベンゾフェノン	6.9	6.9	6.9	6.9
ジメチルアミノベンゾフェノン	0.1	0.1	0.1	0.1
ビクトリアピュアブルー	0.02	0.02	0.02	0.02
メチルエチルケトン	30	30	30	30
1,2,3-ベンゾトリアゾール	—	—	—	—
BT-LX ^{*4}	—	—	—	—
F804S ^{*5}	—	—	—	—
F804EH ^{*6}	0.086	0.086	0.086	0.086
3MT ^{*7}	0.5	1.0	—	0.5
A TT ^{*8}	—	—	0.5	—

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリマー (1)	60	60	60	60	60
ポリマー (2)	—	—	—	—	—
A-TMPT ^{*1}	20	20	20	20	20
DPCA-60 ^{*2}	20	20	20	20	20
BPE-10 ^{*3}	—	—	—	—	—
ベンゾフェノン	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
ジメチルアミノベンゾフェノン	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ビクトリアピュアブルー	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
メチルエチルケトン	30	30	30	30	30
1,2,3-ベンゾトリアゾール	—	—	0.086	—	—
BT-LX ^{*4}	—	—	—	0.086	—
F804S ^{*5}	—	—	—	—	0.086
F804EH ^{*6}	0.086	—	—	—	—
3MT ^{*7}	—	0.5	0.5	0.5	0.5
A TT ^{*8}	—	—	—	—	—

(数字は重量部を示す)

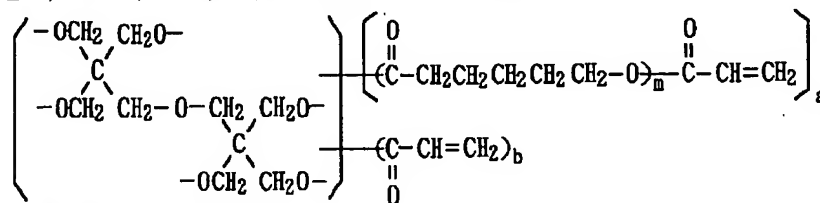
*1 新中村化学(株)製 トリメチロールプロパントリアクリレート

*2 日本化薬(株)製 KAYARAD DPCA=60、2、2、2'、2'-テトラキス(ヒドロキシメ

チル)-3、3'-オキシジプロパノールと6-ヘキサノリド付加物との縮合物とアクリル酸のエステル化物、
下式においてm=1、a=6、b=0

【0043】

【化9】

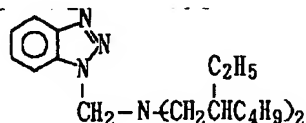


*3 新中村化学(株)製 2、2-ビス[(4-メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル]プロパン

*4 城北化学(株)製 1-(N,N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノメチル-ベンゾトリアゾール

【0044】

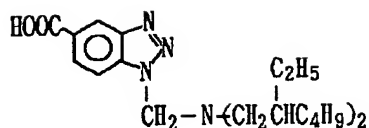
【化10】



*5 千代田化学(株)製 1-[N,N-ジ-(2-エチルヘキシル)]アミノメチル-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸

【0045】

【化11】



*6 千代田化学(株)製 1-[N-ヒドロ-N-3-(2-エチルヘキシルオキシ)-1-プロピル]アミノメチルベンゾトリアゾール-5-カルボン酸(前記表1でNo. 7の化合物)

*7 3MT(アルドリッチ社製、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、一般式(I I)において、Xは-NH-C-, Yが-N=)

*8 ATT(アルドリッチ社製、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、一般式(I I)において、Xは-N=C(NH2)-, Yが硫黄原子)

実施例1~4及び比較例1~5

表5に示す感光性樹脂組成物の溶液を、厚み23μmの縦20cm、横15cmのポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ(株)製ルミラーR)にアプリータを用いて乾燥後の膜厚が40μmとなるように塗布、乾燥し、厚み35μmのポリエチレンフィルムで被覆して感光性フィルムを得た。

【0046】銅はく(厚さ35μm)を両面に積層したガラスエポキシ材である基板(日立化成工業(株)製、商標MCL-ED-61)の銅表面を#800のサンドペーパーで研磨し、水洗して空気流で乾燥した。

【0047】次いで、基板を60℃に加温し、その銅面上に、比較例1~5及び実施例3~4で得られた感光性フィルムのポリエチレンフィルムを除去した後、感光性フィルムの感光性樹脂層が基板に接するように160℃に加熱しながら各々、別々の基板にラミネートした。

【0048】これらの基板にネガフィルムを使用して、3kWの高圧銀灯(オーク製作所製、商標フェニックス-3000)で10秒間50cmの距離で露光を行った。

【0049】その後、比較例1~5及び実施例3で得られた感光性フィルムを用いたものは、下記に示す[条件A]の条件で、実施例4で得られた感光性フィルムを用いたものは、[条件B]の条件でそれぞれ現像した。

[条件A]

現像液: 1, 1, 1-トリクロロエタン

現像液の温度: 20℃

現像液のシャワー圧: 1.0~1.5kgf/cm²

現像時間: 60秒(リンス含む)

[条件B]

現像液: 1重量%Na₂CO₃水溶液

現像液の温度: 30℃

現像液のシャワー圧: 1.5~2.0kgf/cm²

現像時間: 45秒(リンス含む)

以上のようにして得られたレジスト像を表6に示す条件によりめっきを行った。

【0050】

【表6】

めっき工程	工程条件
脱脂	PC455(メルテックス社)、20vol%に50℃で2分間浸漬
湯洗	50℃で4分間浸漬
ソフトエッチ	過硫酸アンモニウム250g/リットルに室温で1.5分間浸漬
水洗	室温で1分間浸漬
酸洗浄	10重量%硫酸水に室温で1分間浸漬
水洗	室温で1分間浸漬
銅めっき	28℃、2.5A/dm ² で30分間
水洗	室温で1分間、3槽を用いた
半田めっき	室温、2.5A/dm ² で20分間
水洗	室温で1分間、3槽を用いた

めっき終了後、めっきもぐりの有無を目視で確認する目視テスト及び積水化学工業(株)製粘着テープをめっき後の基板に圧着し、基板に対して180°の方向にひきはがし、レジストのはがれの有無を確認するテープはくりテストを行い、下記に示す評価基準で評価し、結果を表7に示した。

【目視テスト】

○: めっきもぐりなし(ライン際の変色なし)

△: 一部にめっきもぐりあり(ライン際に断続して変色あり)

×: 全体にめっきもぐりあり

【テープはくりテスト】

○: レジストはがれなし

△: 一部にはがれあり(ライン際に断続してレジストはがれあり)

×: 全体にはがれあり

ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で1重量%炭酸ナトリウム水溶液を50~150秒間スプレーすることにより、未露光部分を現像し、銅張り積層板上に形成された光硬化膜のステップアップレットの段数を測定することにより、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。その結果を表4として示した。光感度は、ス

テップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど光感度が高いことを示す。

【0051】また、実施例1～4及び比較例1～5で得られた感光性フィルムの感光性樹脂組成物の層を基板に積層した状態で、30℃90RH%で3日間放置した後、それぞれ前記した〔条件A〕又は〔条件B〕の条件で現像し、現像後の銅表面の変色を下記の評価基準で、

目視にて観察し、感光性樹脂組成物の保存安定性を評価した。

〔現像後の銅表面の変色〕

○：変色なし

×：現像残りによる変色あり

【0052】

【表7】

	めっき性		感度	現像後の銅面の変色
	目視テスト	テープ剥離テスト		
実施例1	○	○	8.0	○
実施例2	○	○	9.0	○
実施例3	○	○	8.5	○
実施例4	○	○	8.0	○
比較例1	○	○	5.0	○
比較例2	×	×	8.0	×
比較例3	△	△	8.0	×
比較例4	△	○	8.0	×
比較例5	△	○	8.0	×

表7の結果から、本発明の感光性樹脂組成物から得られるレジスト像は硫酸銅めっきに対して十分な耐性を有することが示される。また、優れた光感度及び安定性を有することも示される。

【0053】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムは、優れた耐めっき性、光感度、安定性を有する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
// H05K 3/06

識別記号

FI
H05K 3/06

J

(72)発明者 田中 庸司
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎工場内